

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yumiko OYASATO et al

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: METHOD OF DECOMPOSING THERMOSETTING RESIN, APPARATUS AND HEAT CONTROL PROGRAM



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-296354	September 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Harris A. Pitlick

Registration No. 38,779



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

jc997 U.S. PTO
09/964581
09/28/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 0 年 9 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 0 - 2 9 6 3 5 4

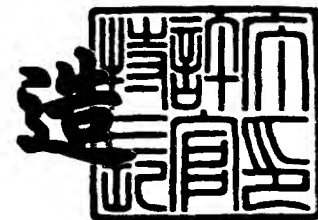
出 願 人
Applicant (s):

株式会社東芝

2 0 0 1 年 3 月 2 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 1 - 3 0 1 4 5 5 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 13B0070431

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F23G 7/00

【発明の名称】 熱硬化性樹脂の分解方法及びその分解装置

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 親里 由美子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 カオ・ミン ・ タイ

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 佐谷 志保子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 藤枝 新悦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 古屋 富明

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100083161

【弁理士】

【氏名又は名称】 外川 英明

【電話番号】 (03)3457-2512

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010261

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱硬化性樹脂の分解方法及びその分解装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化性樹脂にこの熱硬化性樹脂の分解剤を添加して混練物を形成し前記分解剤の沸点以下の温度 T_1 で加熱して前記分解剤を前記熱硬化性樹脂と反応させて前記分解剤を消費する混練工程と、その後前記混練物を前記温度 T_1 より高い温度 T_2 にて前記熱硬化性樹脂を分解する分解工程とを有することを特徴とする熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 2】

前記温度 T_1 は、前記混練工程の開始時における温度であり、前記混練工程の終了まで略一定温度である事を特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 3】

前記温度 T_1 は、前記混練工程の開始時における温度であり、前記混練工程の終了に向けて徐々に上昇する事を特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 4】

前記混練工程での前記分解剤の消費量は、80%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 5】

隣接して配置形成され収納する熱硬化性樹脂を順次転送できる第 1 及び第 2 の小部屋と、この第 1 及び第 2 の小部屋を加熱する加熱手段と、前記熱硬化性樹脂の分解剤を前記第 1 の小部屋に供給する分解剤添加手段とを有する熱硬化性樹脂の分解装置において、前記第 1 の小部屋の内部を前記分解剤の沸点以下の温度 T_1 にすると共に前記第 2 の小部屋の内部を前記温度 T_1 より高い温度 T_2 に設定する温度制御手段とを有することを特徴とする熱硬化性樹脂の分解装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性樹脂の分解方法及びその分解装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱硬化性樹脂を含む廃棄物の一例として廃家電がある。近年、この廃家電などの再利用に対する要望が高まっており、これらの廃家電はそれぞれの部品毎にその再利用方法が研究されている。例えば廃冷蔵庫処理においては、断熱材としてウレタン発泡樹脂が使用されており、このウレタン樹脂についてもその再利用が検討されている。

【0003】

ウレタン発泡樹脂のリサイクル方法については古くから様々な方法が報告されており、例えば特開平6-184513号公報には、アミノエタノールを分解剤として軟質硬質ポリウレタンフォームである熱硬化性樹脂を150℃～280℃にて一定温度で分解する方法が記載されている。

【0004】

しかし、この方法では、190℃で11時間、230℃でも2時間を要し、分解時間が大幅にかかり、場合によっては熱硬化性樹脂を最後まで完全に分解することができなかった。これは、分解剤が有効に働いていなかったためと考えられる。即ち、この様な温度範囲で加熱分解をいきなり開始した場合、アミノエタノール等の分解剤の沸点以上の温度で加熱を開始するため、混練される前に分解剤が揮発してしまい、分解剤と熱硬化性樹脂が一定の比率で混練されず、熱硬化性樹脂の分解反応が起こりにくくなるという現象が起こるからである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような問題に鑑みて為されたものであり、熱硬化性樹脂の分解に要する時間を短縮し、熱硬化性樹脂を最後まで確実に分解することができる熱硬化性樹脂の製造方法及びその分解装置を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、請求項 1 の熱硬化性樹脂の分解方法は、熱硬化性樹脂にこの熱硬化性樹脂の分解剤を添加して混練物を形成し前記分解剤の沸点以下の温度 T 1 で加熱して前記分解剤を前記熱硬化性樹脂と反応させて前記分解剤を消費する混練工程と、その後前記混練物を前記温度 T 1 より高い温度 T 2 にて前記熱硬化性樹脂を分解する分解工程を有する事を特徴とする。

【 0 0 0 7 】

請求項 2 の熱硬化性樹脂の分解方法は、請求項 1 において、前記温度 T 1 が、前記混練工程の開始時における温度であり、前記混練工程の終了まで略一定温度である事を特徴とする。ここで、略一定温度とは± 1 5℃の温度のゆらぎによる変動を含む。

【 0 0 0 8 】

請求項 3 の熱硬化性樹脂の分解方法は、請求項 1 において、前記温度 T 1 が、前記混練工程の開始時における温度であり、前記混練工程の終了に向けて徐々に上昇する事を特徴とする。

【 0 0 0 9 】

請求項 4 の熱硬化性樹脂の分解方法は、請求項 1 において、前記混練工程での前記混練工程での前記分解剤の消費量は、80%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂の分解方法。

【 0 0 1 0 】

請求項 5 の熱硬化性樹脂の分解装置は、隣接して配置形成され収納する熱硬化性樹脂を順次転送できる第 1 及び第 2 の小部屋と、この第 1 及び第 2 の小部屋を加熱する加熱手段と、前記熱硬化性樹脂の分解剤を前記第 1 の小部屋に供給する分解剤添加手段とを有する熱硬化性樹脂の分解装置において、前記第 1 の小部屋の内部を前記分解剤の沸点以下の温度 T 1 にすると共に前記第 2 の小部屋の内部を前記温度 T 1 より高い温度 T 2 に設定する温度制御手段とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

(発明の骨子)

本発明は、熱硬化性樹脂を分解剤を用いて化学的に分解する熱硬化性樹脂の分解方法において、混練工程で分解剤の消費をほぼ終了した後、処理温度をさらに上昇させて分解工程を実施することを骨子とする。

【0012】

即ち、混練工程では、熱硬化性樹脂と分解剤の混練が行われる。この混練工程の温度を T_1 とすると、この温度 T_1 は、使用する分解剤の沸点以下であり、望ましくは熱硬化性樹脂の熱分解温度以下とする。複数種類の分解剤を使用する場合は、全ての分解剤の沸点より低い温度とする。その理由は、温度 T_1 が分解剤の沸点以上であると、分解剤と熱硬化性樹脂が一定の比率で混練されず、混練される前に分解剤が揮発してしまい、熱硬化性樹脂の分解反応が起こりにくくなるからである。また、温度 T_1 は熱硬化性樹脂の熱分解温度以下であることが望ましい。なぜなら、温度 T_1 を熱硬化性樹脂の熱分解温度以上に設定すると、熱硬化性樹脂と分解剤との混練が起こる前に前に熱硬化性樹脂自身の熱分解反応が開始し、炭化水素系のガスが発生して分解反応を阻害するからである。

（温度 T_1 、 T_2 の設定）

熱硬化性樹脂は 200°C を過ぎると熱分解反応が始まり、炭化水素系のガスを発生する。このため温度 T_1 は 200°C 以下であることが望ましい。また温度 T_1 の下限としては、 100°C 以上とする。なぜなら、発泡した熱硬化性樹脂に含まれる、フロンやハロゲン化炭化水素のハロゲンが、熱硬化性樹脂のウレタン結合と先に反応し、熱硬化性樹脂の分解を阻害してしまうからである。このため、温度 T_1 での混練工程でこれらのガスを抜き出すことが好ましい。そこで、 100°C 以上に設定する。

【0013】

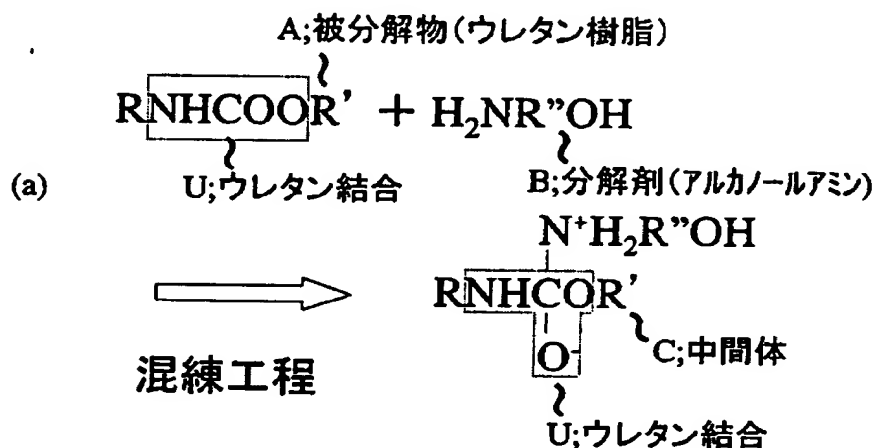
次に温度 T_2 以降は、熱硬化性樹脂と分解剤を十分に混練した後の工程の温度であるため、混練工程の温度 T_1 より高く設定し、かつ分解生成物の熱分解温度以下であることが望ましい。

【0014】

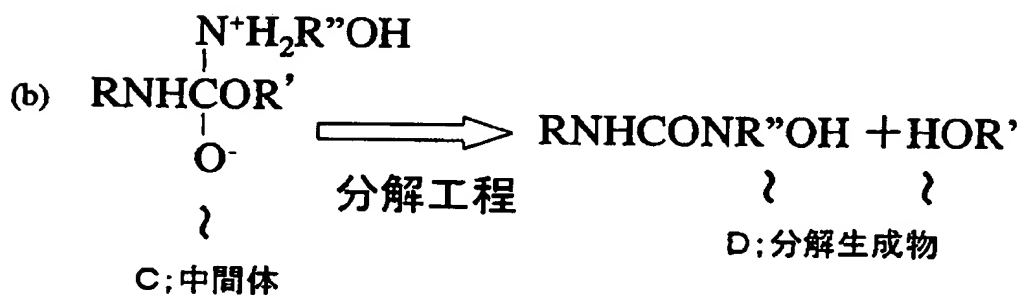
さらにこの混練工程以降の温度は分解剤の沸点以上であってもかまわない。というのは、この混練工程でおこる混練工程での化学反応を熱硬化性樹脂の代表例

としてウレタン樹脂を、分解剤の代表としてアルカノールアミンを例に挙げて説明する。混練工程での化学反応は、ウレタン樹脂 A のウレタン結合のカルボニルの炭素に分解剤であるアルカノールアミン B の窒素が攻撃し、付加することにより中間体 C が生成する（化学反応式 1）。

【化 1】



(式 1)



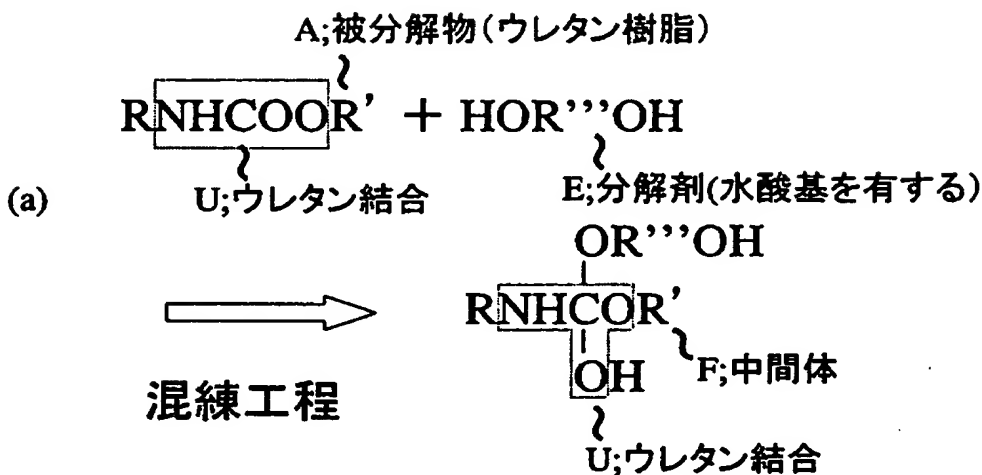
分解工程では、式 1 のように中間体 C から分解生成物 D が生じる。このため、ウレタン樹脂にアルカノールアミンが付加した中間体 C は元の分解剤であるアルカノールアミン B とは異なった化合物となるため、アルカノールアミン B の沸点以上であってもよい。

【0 0 1 5】

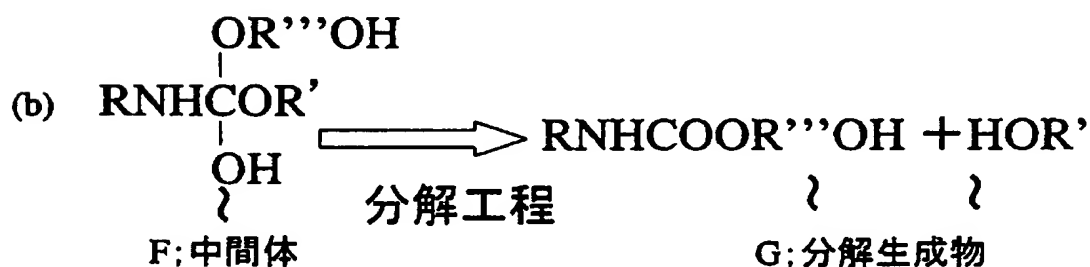
また、別の代表例として水酸基を有する化合物を例に式 2 を挙げて説明する。混練工程で化学反応は、ウレタン樹脂のウレタン結合のカルボニルの炭素に分解

剤である水酸基を有する化合物の水酸基の酸素が、付加することにより中間体（F）が生成する。

【化 2】



(式 2)



分解工程では、式 2 の様に中間体（F）から分解生成物（G）が生じる。このため、ウレタン樹脂に水酸基を有する化合物が付加した中間体（F）は元の分解剤である水酸基を有する化合物とは異なった化合物となるため、水酸基を有する化合物の沸点以上であってもよい。

【0 0 1 6】

次に、温度 T 2 は、T 1 < T 2 でなければならない。さらに T 2 は分解剤の沸点以上であることが、分解時間を短縮する点から非常に望ましい。この温度 T 2 が温度 T 1 より高いということは、特に温度条件を限定することはないが、2 0

℃以上の温度差があることが望ましい。

【0017】

また、温度T2は、300℃以下にすることが望ましい。この温度を超えた場合、熱硬化性樹脂の分解剤による化学的分解反応とは別の熱分解反応が始まり、炭化水素系のガスやダイオキシン等の有害ガスの発生が起こりうるからである。

【0018】

本発明での熱硬化性樹脂を分解剤を用いて化学的に分解する熱硬化性樹脂の分解方法において、熱硬化性樹脂を分解剤と共に温度T1で混練する混練工程と、温度T1から温度T2まで加熱昇温し分解反応させる分解工程は、1つの混練機や反応機のような装置で温度T1から温度T2まで昇温する方法や、2つの装置を用いて1段目の装置で温度T1での混練工程を行い、2段目以降の装置で温度T2により分解工程を行なう方法でもよい。2つの装置を用いることにより1段目の装置での脱フロンなどが同時に行なうことも可能である。

(熱硬化性樹脂)

被分解物である熱硬化性樹脂は、主にウレタン樹脂が望ましい。このウレタン樹脂のなかでも、ウレタン結合、尿素結合などを持ついかなるウレタン樹脂でも良く、例えば、軟質ウレタン、硬質ウレタン、半硬質ウレタン、ウレタンエラストマーなどの種類が挙げられる。また、その他の熱硬化性樹脂としては、酸無水物硬化エポキシ樹脂、アミン硬化エポキシ樹脂、フェノール硬化エポキシ樹脂、フェノール硬化エポキシ樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂および架橋ポリエチレンなどの合成樹脂を使用した製品が挙げられる。これらは、分解工程を施す前に粉碎されていることが望ましい。

(分解剤)

次に分解剤は、被分解物である熱硬化性樹脂の分解処理剤として使用され、分解処理剤としては、アミン化合物単独で使用方法及び水酸基を有する化合物を単独で使用方法及びアミン化合物と水酸基を有する化合物を使用する方法が挙げられる。例えば、使用するアミン化合物としては、直鎖状脂肪族アミン、環状脂肪族アミン、芳香族アミン、および複素環式アミン等を挙げることができ

る。より具体的には、直鎖状脂肪族アミンとしてはエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-エチルヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、*n*-アミルアミン、イソブチルアミン、あるいはメチルジエチルアミン等が挙げられる。環状脂肪族アミンとしてはシクロヘキシルアミン、ピペラジン、ピペリジン等。芳香族アミンとしてはアニリン、トルイジン、キシリレンジアミン、ベンジルアミンあるいはクロロアニリンなどを挙げるができる。複素環式アミンとしてはピリジン、ピコリン、*N*-メチルモルフォリン、エチルモルフォリン、ピラゾール等が挙げられる。これらのアミン類は単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0019】

また、水酸基を有する化合物の代表として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等の二価のアルコール、グリセリン等の三価のアルコール、及びポリエチレングリコール等の重合体が挙げられる。

(分解装置)

図1に本実施例に使用した分解装置を示した。この図1に沿って分解装置を説明する。

【0020】

1は、ウレタン樹脂を主とし他の樹脂を含む混合樹脂3を破碎して反応容器2に投入する破碎機である。また、この反応容器2は、C1～C7の7つの小部屋(バレル)に分離されており、それぞれ設定温度が異なる。4はウレタン樹脂を分解するための分解剤を収納した分解剤用タンクであり、この分解剤用タンク4からポンプ5によって、分解剤注入口6から反応容器2のバレルC1に分解剤が添加されるようになっている。この分解剤用タンク4、ポンプ5、及び分解剤注入口6によって分解剤添加手段が構成されている。11は収納容器2内の混合樹

脂、分解物等を吐出ノズル 10 まで押し出すスクリーであり、このスクリー 11 から収納容器に伸びた構造によって、内容物を吐出ノズル 10 まで押し出すことができる様になっている。7 はベント口、8 はコンデンサ、9 は真空ポンプであり、これらの装置によって反応或いはウレタン樹脂から発生したフロンガス、ハイドロカーボンガス等を除去することができる。また、R はヒーターであり、12 は第 1 の小部屋であるバレル C 1 の内部を分解剤の沸点以下の温度 T 1 にすると共に第 2 の小部屋であるバレル C 3 ～ C 7 の内部を前記温度 T 1 より高い温度 T 2 に設定する温度制御手段である。

【 0 0 2 1 】

反応装置の構造としては、種々の熱硬化性樹脂を混練物としさらに分解剤を添加した混練物を練る、すなわち混練できるものであり、さらに混練しながら混合物を加熱できるものとして押出機を用いて、投入口 3 と吐出ノズル 10 まで温度 T 1 と温度 T 2 の昇温条件を設定することも可能である。この場合、一軸でも二軸でもよい。また、連続式ニーダーやモノポンプなど、加熱と共に混練を行えるものであれば特に制限されずに使用できる。特にこれらの混練機は、分解反応を連続的に処理できるため、大量の熱硬化性樹脂の分解に適している。分解方法としては、バッチ式、連続式には特にこだわらない。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の熱硬化性樹脂と分解剤は、別々に反応機に投入することもあるが、それぞれ個別に反応機に投入するよりも、予め分解剤を熱硬化性樹脂に含浸させ、熱硬化性樹脂をある程度膨潤させた状態で反応機に投入することが好ましい。このような前処理を行うことで熱硬化性樹脂の混練工程をより速やかに行うことが可能になる。さらに、熱硬化性樹脂は比較的静電気が発生しやすい材料であるため、予め膨潤させておくことで静電気を生じ難くさせ取扱いが容易になる。

【 0 0 2 3 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

〈発泡ウレタンの分解〉

(実施例 1)

本実施例においては、図 1 に示した二軸押出機中で、使用済み冷蔵庫断熱材ウレタン樹脂とアミン化合物とを混練・加熱して、ウレタン樹脂の分解を行った。

【0025】

まず、押出機の小部屋であるバレル C 1 の内部温度を 190℃ に設定した。

【0026】

押出機の原料投入口 3 からウレタン樹脂を 1.6kg/h で投入し、同時に押出機の薬液投入口へアミン化合物としてのジエタノールアミン (DEA : 沸点温度 180℃) 0.32kg/h をポンプ 5 で供給した。C 1 から C 7 までの各バレルの温度は、図 3 の様に設定した。この図 2 に示すように混練工程 2 2 のバレル C 1 から C 3 のうち、バレル C 1 内が 190℃、バレル C 2 内が 194℃、バレル C 3 内が 198℃ で徐々に温度が上昇するように設定されている。原料投入口 3 付近が投入工程 2 1 となる。この内、分解剤である DEA はバレル C 1 中で 90% 消費されていた。種々の実験から混練工程 2 2 では、少なくとも分解剤の沸点以下の温度領域で 80% 以上の分解剤が消費されていることが望ましい。さらに、分解工程 2 3 及び排出工程 2 4 である吐出ノズル 10 を経て出てくる分解生成物の状態を調べたところ、混練時間を 4 分 45 秒で分解生成物は固形分の残存しない黄色透明の粘調な液体となっており、完全に分解することが確認できた。この目視による評価については、○とした。

【0027】

なお、混練器から分解生成物を取り出す際に、真空ポンプ 9 で発泡剤を除去した。

【0028】

またこの分解生成物を次のような分析により評価を行なった。粘度の測定には、R110 型粘度計 (RE100L) (東機産業 (株) 製) を用い、評価としては、 80°C で、 $0\text{Pa}\cdot\text{S} \leq A < 50\text{Pa}\cdot\text{S}$ 、 $50\text{Pa}\cdot\text{S} \leq B < 100\text{Pa}\cdot\text{S}$ 、 $100\text{Pa}\cdot\text{S} \leq C$ とした。OH 価の測定には、JIS K1557 の『ポリウレタン用ポリエーテル試験法』を用い、 $0\text{mgKOH/g} \leq C < 150\text{mgKOH/g}$ 、 $150\text{mgKOH/g} \leq B < 300\text{mgKOH/g}$ 、 $300\text{mgKOH/g} \leq A$ とした。また、アミ

ン価の評価方法としては、JIS K7237『エポキシ樹脂のアミン系硬化剤の全アミン価試験方法』により測定を行ない、 $0\text{mgKOH/g} \leq A < 20\text{mgKOH/g}$ 、 $20\text{mgKOH/g} \leq B < 40\text{mgKOH/g}$ 、 $40\text{mgKOH/g} \leq C$ とした。以下の実施例の評価については、粘度、OH価、アミン価を用いた。

(比較例 1)

実施例 1 と同様の装置を用いて、各バレル C 1 ～ C 7 の温度を190℃一定に保ち、その他の条件は実施例と同じく試験を行なったところ吐出口からは目視により未分解物のウレタン樹脂の粉末が数多く確認された。この評価は×とした。

(比較例 2)

実施例 1 と同様の装置を用いてバレル温度の設定を C 2 から210℃に設定し、その他の条件は実施例と同様に試験を行なったところ、同じく吐出口からは目視により未分解物のウレタン樹脂の粉末が若干確認された。この評価は△とした。

(比較例 3)

実施例 1 と同様の装置を用いてバレル温度の設定を C 2 から230℃に設定し、その他の条件は実施例と同様に試験を行なったところ、同じく吐出口からは目視により未分解物のウレタン樹脂の粉末が若干確認された。この評価は△とした。

【 0 0 2 9 】

以上の実施例及び比較例を表 1 にまとめて記載した。以下の表中での分解剤の消費量は、(混練工程終了時点での分解剤の消費量) / (混練工程での分解剤の投入量) を百分率で表示したものである。この消費量は後述するように80%以上であることが望ましい。また、処理時間とは、混練工程と分解工程に要する合計時間を表示したものである。さらに、表示温度は夫々の材料自体の温度を表示している。

【表 1】

番号	分解剤	熱硬化性樹脂	樹脂： 溶媒	分解剤 消費量	バレル温度(°C)							T2(°C) MAX	分解	粘度	OH価	アミン価	処理 時間
					C1=T1	C2	C3	C4	C5	C6	C7						
比較例1	DEA	ウレタン	5:1	50	190	190	190	190	190	190	190	190	x				2.5
比較例2	DEA	ウレタン	5:1	50	190	210	210	210	210	210	190	190	△	C	C	C	0.5
比較例3	DEA	ウレタン	5:1	50	190	230	230	230	230	230	190	190	△	C	C	C	0.5
実施例1	DEA	ウレタン	5:1	90	190	194	198	202	208	210	190	190	○	B	B	B	0.1

以上の表 1 から、実施例 1 は処理時間が 0.1 時間と非常に短時間にて処理できることが判明した。

(実施例 2 ～ 6)

温度条件を変えた試験を行った結果を表 2 にまとめた。この実施例が実施例 1 と異なるのは、混練工程 3 2 における反応容器内の温度をバレル C 1 ～ C 3 で一定にした点である。その他の投入工程 3 1、分解工程 3 3、排出工程 3 4 等は図 2 と同様にその様子を図 3 に示した。

【 0 0 3 0 】

以下、実施例 1 と同一の効果についてはその説明を省略した。

【表 2】

番号	分解剤	熱硬化性樹脂	樹脂：溶媒	分解剤消費量	バレル温度(°C)							T2(°C) MAX	分解	粘度	OH価	アミン価	処理時間
					C1=T1	C2	C3	C4	C5	C6	C7						
実施例2	DEA	ウレタン	5:1	90	190	190	190	204	210	210	190	210	○	A	B	B	0.2
実施例3	DEA	ウレタン	5:1	90	200	200	200	190	200	210	190	210	○	A	B	B	0.1
実施例4	DEA	ウレタン	5:1	90	190	190	190	214	222	230	190	230	○	A	A	A	0.05
実施例5	DEA	ウレタン	5:1	90	200	200	200	214	230	230	190	230	○	A	A	A	0.05
実施例6	DEA	ウレタン	5:1	90	200	200	200	214	222	230	190	230	○	A	A	A	0.05

この表2から明らかなように、いずれも分解時間を大幅に短縮することができ

、しかも粘度が A ランクの良い分解物を得ることができる。

(比較例 4)

実施例 1 と同様の装置を用いて分解剤にモノエタノールアミン (沸点 1 7 1 ℃) を用い、バレル温度の設定を C 1 を 8 0 ℃ に設定し、C 2 から表 3 に示すような温度条件に設定し実験を行ったところ、同じく吐出口からは目視により未分解物のウレタン樹脂の粉末が若干確認された。また分解物中のフロンも残存していた。この評価は Δ とした。

(比較例 5)

実施例 1 と同様の装置を用いて分解剤にモノエタノールアミン (沸点 1 7 1 ℃) を用い、バレル温度の設定を C 1 を 190 ℃ に設定し、C 2 から表 3 に示すような温度条件に設定し実験を行ったところ、同じく吐出口からは目視により未分解物のウレタン樹脂の粉末が若干確認された。この評価は Δ とした。

(実施例 7 ~ 20)

温度条件を変えた試験及び分解剤、分解剤の比率などを変え実験を行なった結果を全て表 3、表 4 にまとめた。ただし用いた分解剤は、モノエタノールアミン (M E A)、トリエタノールアミン (T E A) である。

【表 3】

番号	分解剤	熱硬化 性樹脂	樹脂: 溶媒	分解剤 消費量	バレル温度(°C)							T2(°C) MAX	分解	粘度	OH価	アミン価	処理 時間
					C1=T1	C2	C3	C4	C5	C6	C7						
比較例4	MEA	ウレタン	5:1	60	80	194	198	202	208	210	190	210	△	C	C	C	1.5
比較例5	MEA	ウレタン	5:1	60	190	194	198	202	208	210	190	210	△	C	C	C	1.5
実施例7	MEA	ウレタン	5:1	80	170	190	178	182	186	190	170	190	○	B	B	B	0.1
実施例8	MEA	ウレタン	5:1	80	100	194	198	202	208	210	190	210	○	A	A	A	0.05
実施例9	MEA	ウレタン	5:1	80	170	178	186	194	202	210	170	210	○	A	A	A	0.1
実施例10	MEA	ウレタン	5:1	85	170	182	194	206	218	230	170	230	○	A	A	A	0.05
実施例11	MEA	ウレタン	10:1	85	170	194	198	202	208	210	190	210	○	C	C	C	0.1
実施例12	MEA	ウレタン	10:1	90	170	198	206	214	222	230	190	230	○	B	B	B	0.05

【表 4】

番号	分解剤	熱硬化 性樹脂	樹脂: 溶媒	分解剤 消費量	バレル温度(°C)							T2(°C) MAX	分解	粘度	OH価	7min	処理 時間
					CI=T1	C2	C3	C4	C5	C6	C7						
実施例13	DEA	ウレタン	5:1	85	170	178	186	194	202	210	170	210	○	B	B	B	0.2
実施例14	DEA	ウレタン	10:1	90	190	194	198	202	208	210	190	210	○	C	C	C	0.1
実施例15	DEA	ウレタン	10:1	90	190	198	206	214	222	230	190	230	○	B	B	B	0.1
実施例16	DEA	ウレタン	10:1	90	190	202	214	226	238	250	190	250	○	A	A	A	0.1
実施例17	TEA	ウレタン	5:1	90	190	198	206	214	222	230	190	230	○	B	B	B	0.1
実施例18	TEA	ウレタン	5:1	90	190	202	214	226	238	250	190	250	○	B	B	B	0.05
実施例19	TEA	ウレタン	10:1	90	210	214	218	222	226	230	210	230	○	C	C	C	0.1
実施例20	TEA	ウレタン	10:1	90	210	220	230	250	270	300	220	300	○	B	B	B	0.1

(実施例21～26)

使用済み冷蔵庫断熱材ウレタン樹脂をポリエチレングリコール400とアミン化合物としてのジエタノールアミン（D E A）を実施例1と同様の二軸押出機を用いて分解した結果を表5に示す。いずれも黄色透明の粘調な液体で固形成分の残存を確認することができなかった。

【表 5】

番号	分解剤	熱硬化性樹脂	樹脂:PEG :アミン	分解剤消費量	パレル温度(°C)							T2(°C) MAX	分解	粘度	OH価	アミン価	処理時間
					C1=T1	C2	C3	C4	C5	C6	C7						
実施例21	PEG40	ウレタン	10:10:1	85	170	190	178	182	186	190	170	190	O	A	A	A	0.2
	O+MEA																
実施例22	PEG40	ウレタン	10:10:1	90	170	178	186	194	202	210	170	210	O	A	A	A	0.1
	O+MEA																
実施例23	PEG40	ウレタン	10:10:1	90	190	194	198	202	206	210	190	210	O	A	A	A	0.1
	O+DEA																
実施例24	PEG40	ウレタン	10:10:1	90	190	198	206	214	222	230	190	230	O	A	A	A	0.1
	O+DEA																
実施例25	PEG40	ウレタン+ ABS	10:10:1	90	190	198	206	214	222	230	190	230	O	B	B	B	0.1
	O+TEA																
実施例26	PEG40	ウレタン+ ABS	10:10:1	90	210	218	226	234	242	250	190	250	O	B	B	B	0.05
	O+TEA																

(実施例27)

使用済みエポキシ樹脂を分解剤としてM E Aを用い、実施例 1 と同様の二軸押出機を用いて分解した結果を表 6 に示す。いずれも少し濃い黄色透明の粘調な液体で固形成分がの残存を確認することはできなかった(評価は○である)。

(実施例28～30)

実施例 1 と同様の二軸押出機を用いて分解剤としてM E Aを用い、被分解物や温度を変えて行った試験結果を表 6 に示す。

【表 6】

番号	分解剤	熱硬化性樹脂	樹脂: 溶媒	分解量 消費量	パレル温度(°C)							T2(°C)		粘度	OH価	アミン	処理 時間
					C1=T1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	MAX	分解				
実施例27	MEA	エポキシ樹脂	5:1	90	170	180	190	210	230	230	170	230	○	B	B	B	0.2
実施例28	MEA	エポキシ樹脂+ウレタン	5:1	85	170	180	190	220	230	230	170	230	○	B	B	B	0.2
実施例29	MEA	フェノール樹脂	5:1	90	170	180	210	230	240	240	170	240	○	B	B	B	0.15
実施例30	MEA	フェノール樹脂+ウレタン	5:1	90	170	190	210	230	230	230	170	230	○	B	B	B	0.2

以上の表 1 から表 6 までの結果として、分解剤の消費量は 80% 以上であることが望ましい。

(実施例 31)

加熱機能と攪拌機能のついた密閉容器を 190℃ に温調し、使用済み冷蔵庫断熱材ウレタン樹脂を 6kg 投入し、さらにジエタノールアミンを 0.6kg 投入して、過熱攪拌した。所定の時間が経過してから密閉容器に接続している真空ポンプで発泡剤を除去し、凝縮しコンデンサーから回収した。原料を投入してから 20 分後から昇温を始めた。20 分後には、200℃、30 分後には 210℃、40 分後には 220℃、50 分後には 230℃ とした。60 分後以降においては 230℃ で 30 分保持したところ、固形物のない液状になっており、完全に分解されていることが確認できた。

【 0 0 3 1 】

< 分解生成物の再生 >

(実施例 32)

まず、実施例 2 で得られた分解生成物 100g とポリオール 50g とを攪拌・混合した。さらに MDI 80g を添加して攪拌し混合液を作成した。

【 0 0 3 2 】

得られた混合液を型に入れ室温で 1 日放置したところ、発泡硬化し樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物の密度は 180kg/m³、発泡倍率約 5 倍の発泡ウレタンが生成した。

(実施例 33)

実施例 2 で生成した分解生成物 40g を 60℃ に温調し、エポキシ樹脂（旭電化（株）社製：エピコート 4100E）を 10g 入れて攪拌する。型に入れ真空脱泡してから、120℃ のオーブンに入れて 1 晩硬化させると、ゴム状の樹脂成型物が生成した。

(実施例 34)

実施例 2 で生成した分解生成物 40g を 60℃ に温調し、エポキシ樹脂（旭電化（株）社製：エピコート 4100E）を 10g 入れて攪拌する。型に入れ真空脱泡してから、120℃ のオーブンに入れて 1 晩硬化させると、ゴム状の樹脂成型物が生成した。

(比較例 5)

実施例 2 で生成した分解生成物 40g を 60℃ に温調し、エポキシ樹脂（旭電化（株）社製：エピコート 4100E）を 20g 入れて攪拌する。型に入れ真空脱泡してから、120℃ のオーブンに入れて 1 晩おいても硬化せず、液体のままだった。150℃ に温度をあげても、硬化しなかった。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

以上の記載から明らかなように、熱硬化性樹脂の分解に要する時間を短縮し、熱硬化性樹脂を分解することが可能な熱硬化性樹脂の製造方法及びその分解装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る押出機の概略図。

【図 2】 本発明の実施例 1 に関わる反応中の温度履歴を説明する図。

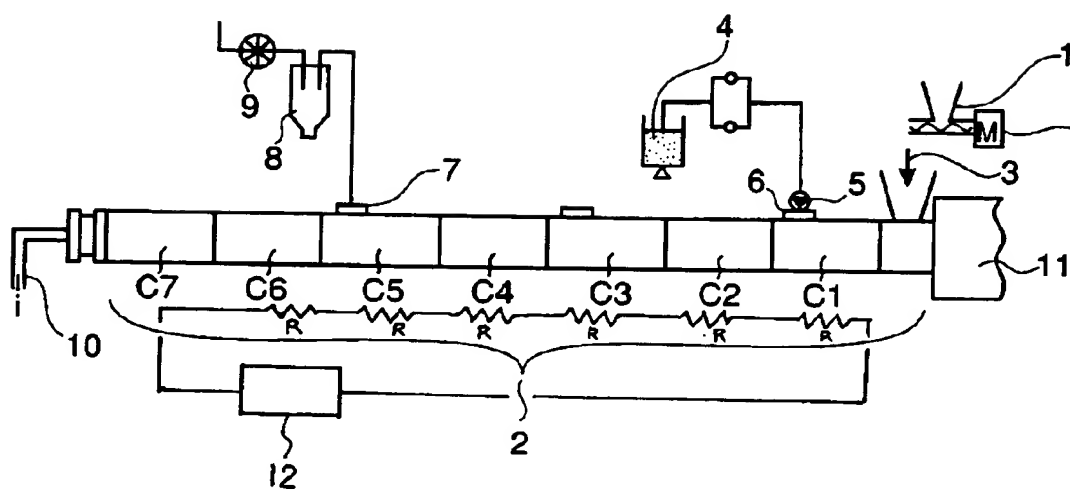
【図 3】 本発明の実施例 2 に関わる反応中の温度履歴を説明する図。

【符号の説明】

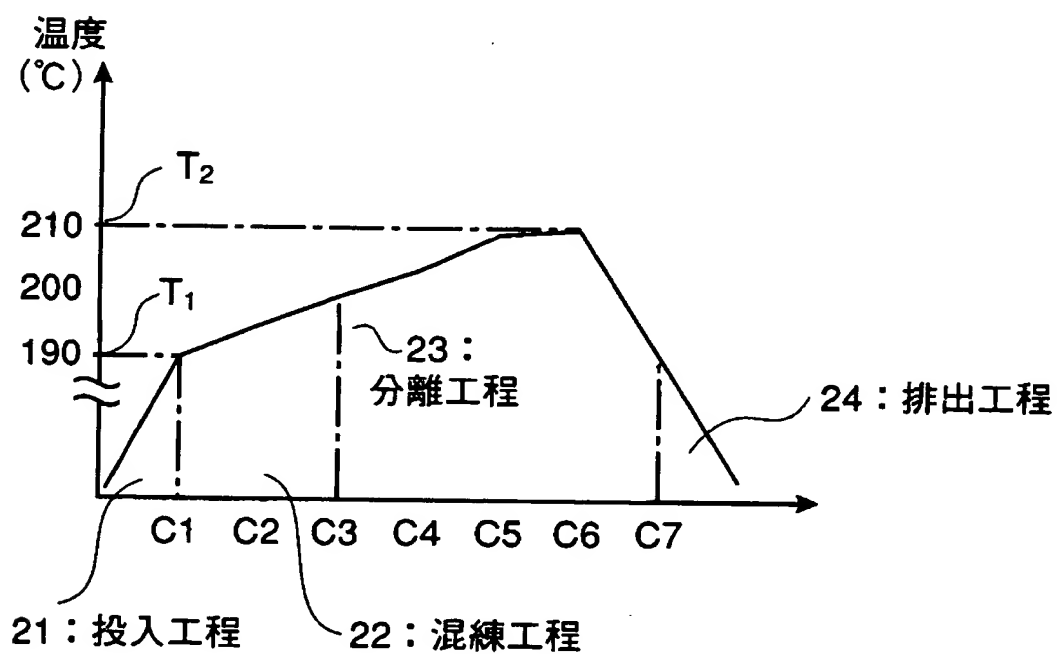
- 1 … 投入口
- 2 … 反応容器
- 3 … 原料投入口
- 4 … 分解剤用タンク
- 5 … 液体注入ポンプ
- 6 … 分解剤注入口
- 7 … ベント口
- 8 … コンデンサ
- 9 … 真空ポンプ
- 10 … 吐出ノズル
- 11 … スクリュー

【書類名】 図面

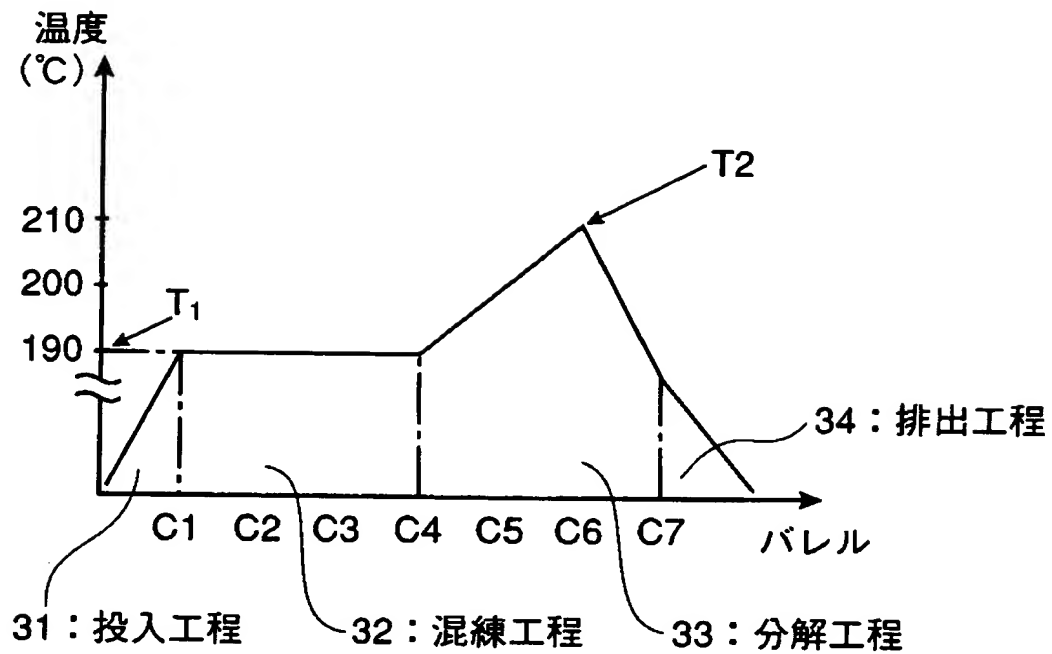
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、熱硬化性樹脂の分解に要する時間を短縮し、熱硬化性樹脂を最後まで確実に分解することができる熱硬化性樹脂の製造方法およびその製造装置を提供することを課題とする。

【解決手段】

熱硬化性樹脂を含む廃棄物を分解剤を用いて化学的に分解処理する方法において、温度の異なる処理工程を少なくとも2つ以上含むことを含む。混練工程は、分解剤の沸点以下かつ熱硬化性樹脂の熱分解温度以下である温度T1で混練を行い、第二工程以降、温度T1以上で加熱することにより熱硬化性樹脂を分解する。また得られた分解剤から再生樹脂を生成する。

【選択図】 図1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 9 6 3 5 4
受付番号	5 0 0 0 1 2 5 4 8 0 4
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 2 年 9 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 9月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝